

Pulverförmige Beschichtungsmittel-Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer pulverförmigen Beschichtungsmittel-Zusammensetzung für die Beschichtung von Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien.

Polyvinylalkohole werden in Papierstreichmassen als Cobinder eingesetzt um den Glanz und den Weißgrad der Papierbeschichtung zu verbessern. Die Papierstriche, insbesondere für Inkjet-Papiere, sind einer hohen mechanischen Belastung ausgesetzt. Es wird daher gefordert, dass sich die Beschichtungen durch hohe Abriebfestigkeit auszeichnen. Zudem muss die Formulierung eine gute Tintenabsorption gewährleisten, ohne dass der Tintentropfen verläuft.

Aus der DE-A 10232666 ist bekannt, dass silanhaltige Polyvinylalkohole hochwertige Bindemittel für Streichmassen sind. In der DE-A 3519575 wird als Beschichtungsmittel, zur Herstellung einer Überzugsschicht für wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier, eine Kombination aus silanmodifiziertem Polyvinylalkohol und kolloidaler Kieselsäure empfohlen. Die EP-A 1080940 beschreibt eine wasserresistente Beschichtungsmittel-Zusammensetzung aus silanfunktionellem Polyvinylalkohol und Titan-Chelat-Komplex.

In der JP-A 10-119430 wird zur Beschichtung von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eine wässrige Lösung eingesetzt, enthaltend silanmodifizierten Polyvinylalkohol, ein Isobutylene-Maleinsäureanhydrid-Maleinimid-Terpolymer, Metallsalz und Vernetzer. Die Verwendung von silanmodifiziertem Polyvinylalkohol als Papierbeschichtungsmittel wird auch in der US-A 4617239 empfohlen, wobei der silanisierte Polyvinylalkohol in alkalischer wässriger Lösung, gegebenenfalls in Kombination mit einem wässrigen Polymerlatex, verwendet wird. Aus der EP-A 1127706 ist ein Inkjet-Aufzeichnungsmaterial bekannt, welches mit einem

Gemisch aus einer wässrigen Lösung eines silanisierten Polyvinylalkohols, einem wässrigen Polymerlatex und einer Pigmentdispersion beschichtet wird.

- 5 Nachteilig bei den aus dem Stand der Technik genannten Gemischen ist die oft unzureichende Lagerstabilität der Polyvinylalkohol-Lösungen. Beim Einsatz von Mischungen aus Polyvinylalkohollösungen und Polymerdispersionen ist die gewünschte Endkonzentration, wegen des starken Viskositätsanstiegs beim Einsatz höherkonzentrierter Lösungen bzw. Dispersionen, oft nicht
10 erreichbar.

Es bestand daher die Aufgabe, eine Beschichtungsmittel-Zusammensetzung zur Herstellung von Beschichtungen von Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien zur Verfügung zu stellen, mit
15 welcher, sowohl auf Papier- als auch auf Kunststoff-Trägermaterialien, abriebfeste Beschichtungen erhalten werden, mit welcher ein unerwünschter Viskositätsanstieg bei der Herstellung vermieden werden kann, und mit der eine höhere Flexibilität bezüglich des Festgehalts der Streichmasse erreicht wird.
20

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer pulverförmigen Beschichtungsmittel-Zusammensetzung für die Beschichtung von Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien enthaltend

- 25 a) ein oder mehrere pulverförmige, silanhaltige Polyvinylalkohole auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-%, und
b) ein oder mehrere, in Wasser redispergierbare Polymerpulver
30 auf der Basis von Homo- oder Mischpolymerisaten von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinyl-
35 halogenide.

Die silanhaltigen Polyvinylalkohole auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% sind erhältlich mittels
5 radikalischer Polymerisation von einem oder mehreren Vinyl-
estern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit
1 bis 15 C-Atomen, und von einem oder mehreren silanhaltigen,
ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie gegebenenfalls wei-
teren damit copolymerisierbaren Comonomeren, und Verseifung der
10 damit erhaltenen Polymerisate.

Geeignete silanhaltige Polyvinylalkohole sind vollverseifte
oder teilverseifte Vinylester-Polymerisate mit einem Hydrolyse-
grad von 75 bis 100 Mol-% und einem Anteil an silanhaltigen Co-
15 monomereinheiten von 0.01 bis 10 Mol-%. Die vollverseiften Vi-
nylester-Polymerisate haben einen Hydrolysegrad von vorzugswei-
se 97.5 bis 100 Mol-%, besonders bevorzugt 98 bis 99.5 Mol-%.
Die teilverseiften Polyvinylester haben einen Hydrolysegrad von
vorzugsweise 80 bis 95 Mol-%, besonders bevorzugt 86 bis 90
20 Mol-%. Die Höppler-Viskosität (nach DIN 53015 als 4 Gew.-%-ige
wässrige Lösung) dient als Maß für das Molekulargewicht und für
den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften, silani-
sierten Vinylesterpolymerisate, und beträgt vorzugsweise von 2
bis 50 mPas.

25 Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder
verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vi-
nylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-
2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, Vinylpivalat und Vinylester von
30 α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, bei-
spielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma
Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere sind
35 beispielsweise ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen

der allgemeinen Formel $R^1SiR^{2}_{0-2}(OR^3)_{1-3}$, wobei R^1 die Bedeutung $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-3}$ oder $CH_2=CR^4CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^2 die Bedeutung C_1 - bis C_3 -Alkylrest, C_1 - bis C_3 -Alkoxyrest oder Halogen, vorzugsweise Cl oder Br hat, R^3 ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^3 gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^4 für H oder CH_3 steht.

Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere sind auch Silangruppen enthaltene Meth(acrylamide), der allgemeinen Formel $CH_2=CR^5-CO-NR^6-R^7-SiR^8_m-(R^9)_{3-m}$, wobei $m=0$ bis 2, R^5 entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R^6 H oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist; R^7 eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R^8 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^9 eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können. In Monomeren, in denen 2 oder mehrere R^5 - oder R^9 - Gruppen vorkommen, können diese identisch oder unterschiedlich sein.

Beispiele für solche (Meth)acrylamido-alkylsilane sind:

3-(Meth)acrylamido-propyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltriethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltri(β -methoxyethoxy)silane, 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropyltrimethoxysilane, 2-(Meth)acrylamido-2-methylethyltrimethoxysilane, N-(2-(Meth)acrylamido-ethyl)aminopropyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltriacetoxysilane, 2-(Meth)acrylamido-ethyltrimethoxysilane, 1-(Meth)acrylamido-methyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propylmethyldimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyldimethylmethoxysilane, 3-(N-Methyl-(Meth)acrylamido)-propyltrimethoxysilane, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-3-hydroxypropyltrimethoxysilane, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-propyltrimethoxysilane, N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-3-

(Meth)acrylamido-propylammoniumchlorid und N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-2-(Meth)acrylamido-2-methylpropylammoniumchlorid.

5 Bevorzugte ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere sind γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ -Methacryloxypropylmethyl-di(alkoxy)silane; Vinylsilane wie Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen be-
10 spielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykoether- bzw. Ethoxypropylenglykoether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele für bevorzugte silanhaltige Monomere sind 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan,
15 Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan,
20 Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxylvinylsilan, Allylvinyltrimethoxysilan, Allyltriace-toxysilan, Vinyl-dimethylmethoxysilan, Vinyl-dimethylethoxysilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinyl-dimethylacetoxysilan, Vinyliso-butyl-dimethoxysilan, Vinyltriisopropoxyloxysilan, Vinyltributoxy-
25 silan, Vinyltrihexyloxysilan, Vinylmethoxydihexoxysilan, Vinyltrioctyloxysilan, Vinyl-dimethoxyoctyloxysilan, Vinylmethoxy-dioctyloxysilan, Vinylmethoxydilauryloxysilan, Vinyl-dimethoxy-lauryloxysilan sowie auch Polyethylenglykol-modifizierte Vinyl-
silane.

30

Als ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere werden am meisten bevorzugt Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Meth-

35

acryloxypropylmethyldimethoxysilan und Methacryloxymethyltrimethoxysilan sowie deren Gemische, oder Gemische von zwei oder mehreren Silanen aus der Gruppe umfassend 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan.

Die ethylenisch ungesättigten, silanhaltigen Monomere werden in einer Menge von 0.01 bis 10.0 Mol-%, bevorzugt 0.01 bis 1.0 Mol-%, copolymerisiert.

Neben den silanhaltigen Monomeren können noch ein oder mehrere weitere Comonomere copolymerisiert werden:

1-Alkylvinylestern wie Isopropenylacetat, Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Isopren, Chloropren, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Acrylnitril, Methacrylnitril; Alkylvinylether wie Ethylvinylether, n-Butylvinylether, iso-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, Cyclohexylvinylether, Octadecylvinylether, Hydroxybutylvinylether, Cyclohexandimethanolmonovinylether; Vinylmethylketon, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol.

Geeignet sind auch Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester und Amide wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, iso-Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Methoxyethyl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, α -Chloracrylester, α -Cyanacrylester.

Weitere Beispiele sind Vinylcarbazol, Vinylidencyanid, Vinylester, Acrylsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Malein- und Fumarsäureester, mit Sulfonsäure modifizierte Monomere wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und deren Alkalisalze, kationische Monomere wie Trimethyl-3-(1-(meth)acrylamid-1,1-

dimethylpropyl)ammoniumchlorid, Trimethyl-3-(1-(meth)acrylamidopropyl)ammoniumchlorid, 1-Vinyl-2-methylimidazol und deren quartärnisierten Verbindungen.

- 5 Die silanhaltigen Vinylester-Polymerisate können in bekannter Weise mittels Polymerisation hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung.
- 10 Die Einstellung des Molekulargewichts kann in dem Fachmann bekannter Weise durch Polymerisation in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern erfolgen. Die Verseifung der silanhaltigen Vinylester-Polymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren oder im Rührkessel,
- 15 sel, im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdestilliert und der silanhaltige Polyvinylalkohol wird als Pulver erhalten. Die wässrige Lösung der silanhaltigen Polyvinylalkohole kann gegebenenfalls auch mittels Sprühtrocknung verdunstet werden, und der silanhaltige Polyvinylalkohol als Pulver gewonnen werden. Die Herstellung pulverförmiger, silanhaltiger Polyvinylalkohole ist beispielsweise in der DE-A 10232666 detailliert beschrieben. Gängige Trocknungsverfahren sind Wirbelschicht-, Dünnschicht-, Gefrier- und Sprühtrocknung.
- 20

25

- Für das in Wasser redispergierbare Polymerpulver b) geeignete Vinylester sind solche von Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.
- 30

Geeignete Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Beispiele für Olefine und Diene sind Ethylen, Propylen und 1,3-Butadien. Geeignete Vinylaromaten sind Styrol und Vinyltoluol. Ein geeignetes Vinylhalogenid ist Vinylchlorid.

Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basispolymerisats, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl- und Diisopropylester, sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmalat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats. Geeignet sind auch epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Weitere Beispiele sind siliciumfunktionelle Comonomere, wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane,

Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy- und Ethoxypropylenglykolether-Reste enthalten sein können. Genannt seien auch Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen, beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxyalkylester wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat oder -methacrylat.

- 10 Beispiele für geeignete Homo- und Mischpolymerisate sind Vinylacetat-Homopolymerisate, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und einem oder mehreren weiteren Vinylestern, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und Acrylsäureester, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und Vinylchlorid, Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisate, Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate.

Bevorzugt werden Vinylacetat-Homopolymerisate;
Mischpolymerisate von Vinylacetat mit 1 bis 40 Gew.-%

- 20 Ethylen;

Mischpolymerisate von Vinylacetat mit 1 bis 40 Gew.-% Ethylen und 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren Comonomeren aus der Gruppe der Vinylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Carbonsäurerest wie Vinylpropionat, Vinyl Laurat, Vinylester von α -verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen wie VeoVa9, VeoVa10, VeoVa11;

- 25 Mischpolymerisate von Vinylacetat, 1 bis 40 Gew.-% Ethylen und vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-% Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat; und

- 30 Mischpolymerisate mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew.-% Vinyl Laurat oder Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure mit 9 bis 11 C-Atomen, sowie 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1

bis 15 C-Atomen, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten; Mischpolymerisate mit Vinylacetat, 1 bis 40 Gew.-% Ethylen und 1 bis 60 Gew.-% Vinylchlorid; wobei

- 5 die Polymerisate noch die genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten können, und sich die Angaben in Gew.-% auf jeweils 100 Gew.-% aufaddieren.

- Bevorzugt werden auch (Meth)acrylsäureester-Polymerisate, wie
10 Mischpolymerisate von n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat oder Copolymerisate von Methylmethacrylat mit n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat;

- Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisate mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat;

- 15 Vinylacetat-Acrylsäureester-Copolymerisate mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen;

- 20 Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate;
wobei die Polymerisate noch die genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten können, und sich die Angaben in Gew.-% auf jeweils 100 Gew.-% aufaddieren.

- 25 Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, dass im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur T_g von -50°C bis $+120^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise -30°C bis $+95^{\circ}\text{C}$ resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der
30 Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. T_g -
35

Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

Die Herstellung der Homo- und Mischpolymerisate erfolgt in dem Fachmann bekannter Weise nach dem Massepolymerisation, Lösungspolymerisation, Fällungspolymerisation, Suspensionspolymerisation und Emulsionspolymerisation. Bevorzugt werden Lösungs-, Suspensions- und Emulsionspolymerisation.

Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 40°C bis 100°C, vorzugsweise 60°C bis 90°C. Bei der Copolymerisation von gasförmigen Comonomeren wie Ethylen, 1,3-Butadien oder Vinylchlorid kann auch unter Druck, im allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet werden. Die Initiierung der Polymerisation kann mit den gebräuchlichen wasserlöslichen bzw. monomerlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen erfolgen. Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, Kaliumperoxodiphosphat, t-Butylperoxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroperoxid, Azobisisobutyronitril. Beispiele für monomerlösliche Initiatoren sind Dicetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid, tert.-Butyl-peroxyneodecanoat, tert.-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat und tert.-Butylperoxypivalat. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.01 bis 10.0 Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 0.5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln. Geeignete Reduktionsmittel sind die Sulfite und Bisulfite der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsulfit, die Derivate der Sulfoxylsäure wie Zink- oder Alkaliformaldehydsulfoxyate, beispielsweise Natriumhydroxymethansulfinat und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt im allgemeinen 0.01 bis 10.0

Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 0.5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Bei den als bevorzugt genannten Verfahren der Suspensions- und Emulsionspolymerisation wird in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen wie Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren polymerisiert. Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise teilverseifte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylacetale, Stärken, Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate. Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 60 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen, oder nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpolyglykoether mit bis zu 60 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxid-Einheiten.

Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden.

Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initiierte Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden. Die

wässrigen Polymerdispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 60 Gew.-%.

5 Zur Herstellung der Polymerpulver werden die wässrigen Dispersio-
nen gegebenenfalls nach Zusatz von Schutzkolloiden als Ver-
dÜsungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschicht-
trocknung, Gefriertrocknung oder SprÜh Trocknung. Vorzugsweise
werden die Dispersionen sprÜhgetrocknet. Die SprÜh Trocknung er-
10 folgt dabei in üblichen SprÜh Trocknungsanlagen, wobei die Zer-
stäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer
rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird
im allgemeinen im Bereich von 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C
bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trock-
nungsgrad, gewählt.

15 Bei der Trocknung zu in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern
wird in der Regel eine VerdÜsungshilfe in einer Gesamtmenge von
3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der
Dispersion, eingesetzt. Das heißt die Gesamtmenge an Schutzkol-
20 loid vor dem Trocknungsvorgang soll mindestens 3 bis 30 Gew.-%,
bezogen auf den Polymeranteil betragen; bevorzugt werden 5 bis
20 Gew.-% bezogen auf den Polymeranteil eingesetzt.

25 Geeignete VerdÜsungshilfen sind teilverseifte Polyvinylalkoho-
le; Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher
Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und de-
ren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-
Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gela-
tine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)-
30 acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxyl-
funktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvi-
nylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melamin-
formaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrolma-
leinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Bevorzugt wer-

den keine weiteren Schutzkolloide als Polyvinylalkohole als Verdüsungshilfe eingesetzt

Bei der Verdüsung hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit durch Verbesserung der Verblockungsstabilität, insbesondere bei Pulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur, kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), bis zur 3-fachen Menge, bevorzugt jedoch bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, ausgerüstet werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Kaoline, Silicate mit Teilchengrößen vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 10 µm.

Die Viskosität der zu verdüsenden Speise wird über den Feststoffgehalt so eingestellt, dass ein Wert von < 500 mPas (Brookfield-Viskosität bei 20 Umdrehungen und 23°C), bevorzugt < 250 mPas, erhalten wird. Der Feststoffgehalt der zu verdüsenden Dispersion beträgt > 15 %, bevorzugt > 25 %.

Die pulverförmige Beschichtungsmittel-Zusammensetzung kann mittels Vermischen der pulverförmigen Komponenten a) und b) hergestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden zur Herstellung der pulverförmigen Beschichtungsmittel-Zusammensetzung die wässrige Lösung des silanhaltigen Polyvinylalkohols a) und die wässrige Polymerdispersion des Polymers b), gegebenenfalls nach Zugabe von Schutzkolloid, gemeinsam getrocknet, besonders bevorzugt im Sprühtrocknungsverfahren.

Die Komponenten a) und b) werden in einem Gewichtsverhältnis (fest/fest) von 99 : 1 bis zu 1 : 99, bevorzugt von 95 : 5 bis 20 : 80, besonders bevorzugt von 85 : 15 bis 50 : 50, am meisten bevorzugt von 60 : 40 bis 30 : 70 eingesetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte werden in Rezepturen zur Beschichtung von Trägermaterialien, aus Papier oder Kunststofffolie, für Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien, beispielsweise Inkjet-Papier und Inkjet-Folien, eingesetzt. Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind Papier, mit Kunststoff beschichtetes Papier wie mit Polyethylen, Polypropylen oder PET beschichtetes Papier, sowie Celluloseacetat-Folien, Polyester-Folien wie PET-Folie, Polyamid-, Polycarbonat-, Polyolefin-, Polyimid-, Polyamid-, Polyvinylacetal-, Polyether- und Polysulfonamid-Folien.

Die Beschichtungsmittel können neben den Komponenten a) und b) gegebenenfalls weitere Bindemitteln und Additive zur Formulierung von Beschichtungen für Trägermaterialien für Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien enthalten, oder in Verbindung mit weiteren Bindemitteln und Additiven zur Formulierung von Beschichtungen für Trägermaterialien für Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien eingesetzt werden.

Typische weitere Additive und Bindemittel sind:

Kationische Dispergiermittel wie Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Benzyltrimethylstearylammoniumchlorid, Dimethylstearylammoniumchlorid, Copolymere mit Acrylamid, Dimethylamin-epichlorhydrin, Polyoxyalkyl-polyamin-dicyanodiamin, Dimethylamin-oethyl-methacrylat (MADAME) modifizierte Polymere, Methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid (MADQUAT) modifizierte Polymere, kationische Cellulosederivate, kationische Stärkederivate, kationische Polyvinylalkohole, Polyethylenimin und dessen Copolymere, Verbindungen mit trivalenten Aluminium-, Bor- und Zinkionen, Triethanolamin-Titanium-Chelatkomplex, Copolymere vom Vinylpyrrolidone, Polyamidoamine.

Bindemittel wie Hydroxyethylcellulose, Stärke, Gelatin, Casein, Polyvinylpyrrolidone, Dextran, Dextrin, Polyethylenglycole, Agar, Carrageenan, Xanthan.

Weichmacher wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Polyethylenglycol, Glycerin, Glycerinmonomethylether, Glycerinmonochlorhydrin, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Tetrachlorophthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Harnstoff, Harnstoffphosphat, Triphenylphosphat, Glycerinmonostearat, Propylenglycolmonostearat, Tetramethylensulfon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Sorbit.

Pigmente und Füllstoffe wie Kieselsäure, Calciumcarbonat, Clay, Bentonit, Aluminiumoxid und Titanoxid.

Entschäumer und Dispergierhilfsmittel wie Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Benzyldimethylstearylammoniumchlorid, Dimethylstearylammoniumchlorid, sowie Egalisiermittel, Nuancierungsfarbstoff, Netzmittel, Viskositätsstabilisator, pH-Regulierer, Härter, UV-Absorber, Oxidationsinhibitor, optische Aufheller, farbstofffixierende Mittel.

Die Rezepturen für Streichmassen für Papier- und Kunststoff-Trägermaterialien sind dem Fachmann bekannt. Zur Herstellung der Streichmassen wird die pulverförmige Beschichtungsmittel-Zusammensetzung zusammen oder in getrennten Schritten mit den übrigen Bestandteilen der Rezeptur in der erforderlichen Menge Wasser aufgenommen.

Beispiele:

Papierbeschichtung:

Beispiel 1:

Produkt aus gemeinsamer Sprühtrocknung von 70 Gew.-% (fest) eines silanhaltigen vollverseiften Polyvinylalkohols mit einer Höppler-Viskosität von 6 mPas (4 %-ig in Wasser) und 30 Gew.-% (fest) einer polyvinylalkoholstabilisierten, funktionalisierten Polyvinylacetat-Dispersion, mit einer Partikelgröße von 1 µm, einem Festgehalt von 45 % und einer Brookfieldviskosität von 500 mPas (20 upm).

Beispiel 2:

Analog Beispiel 1, wobei der silanhaltige Polyvinylalkohol eine Höppler-Viskosität von 10 mPas (4 %-ig in Wasser) hatte.

5

Beispiel 3:

Pulver/Pulver-Mischung im Gewichts-Verhältnis von 70 : 30 eines silanhaltigen vollverseiften Polyvinylalkohols mit einer Höppler-Viskosität von 20 mPas (4 %-ig in Wasser) und eines re-

10 dispergierbaren Polymerpulvers, hergestellt aus einer polyvinylalkoholstabilisierten, funktionalisierten Polyvinylacetat-Dispersion, mit einer Partikelgröße von 1 µm, einem Festgehalt von 45 % und einer Brookfieldviskosität von 500 mPas (20 upm).

15 Beispiel 4:

Analog Beispiel 1, wobei der Speise zum Sprühtrocknen zusätzlich ein kationisches Dispergiermittel zugesetzt wurde. Das kationische Dispergiermittel wurde im Gewichtsverhältnis von Komponente a)+b) zu Dispergiermittel von 40 zu 5 beigemischt. Das

20 Produkt wurde in der Streichmasse mit 45 Gew.-Teilen Pulvermischung und ohne zusätzliches kationisches Dispergiermittel eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 5:

25 Handelsüblicher silanhaltiger Polyvinylalkohol mit einer Höppler-Viskosität von 25 mPas (4 %-ig in Wasser)

Vergleichsbeispiel 6:

Redispergierbares Polymerpulver, hergestellt aus einer polyvinylalkoholstabilisierten, funktionalisierten Polyvinylacetat-

30 Dispersion, mit einer Partikelgröße von 1 µm, einem Festgehalt von 45 % und einer Brookfieldviskosität von 500 mPas (20 upm).

Vergleichsbeispiel 7:

Mischung einer wässrigen, 11 Gew.-%-igen Lösung eines silanhaltigen, vollverseiften Polyvinylalkohols mit einer Höppler-Viskosität von 20 mPas (4 %-ig in Wasser) und einer 45 Gew.-%-igen polyvinylalkoholstabilisierten funktionalisierten Polyvinylacetat-Dispersion, mit einer Partikelgröße von 1 µm und einer Brookfieldviskosität von 500 mPas (20 upm).

Die Produkte aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden in nachfolgender Rezeptur für Papierstreichmassen getestet:

Gefällte Kieselsäure	100 Gew.-Teile
Mischung aus Bsp./V.bsp.	40 Gew.-Teile
Kationisches Dispergiermittel	5 Gew.-Teile
Festgehalt der Streichmasse: 30 %	

Rohpapier:

Geleimtes Papier mit 80 g/m² ; Strichauftrag 15 g/m²

Testmethoden:

Scheuertest:

Ein 4.5 cm breiter und 19 cm langer gestrichener Papierstreifen wurde in einem Scheuerprüfer der Fa. Prüfbau (System Dr. Dürner) mit einem auf einen Stempel (500 g) aufgetragenen schwarzen Tonzeichenpapier mit 50 Hüben lateral belastet.

Das resultierende schwarze Papier wurde danach optisch beurteilt, wobei die Note 1 (= 100 % schwarz; kein Abrieb) das Optimum darstellt.

Weißgrad:

Der Weißgrad wurde mittels Remissionsmessung mit einem Filter (R 457) bestimmt und optisch beurteilt, wobei die Note 1 das Optimum darstellt.

Testergebnisse:

Strichanalyse	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Vbsp.5	Vbsp.6	Vbsp.7
Scheuertest	1	1	1	1	2	5	*)
Weißgrad R457	5.1	5.2	5.1	5.1	5.6	12.3	*)

- 5 *) Es konnte mit den eingesetzten Lösungen keine Streichmasse mit einem Festgehalt von 30 Gew.-% hergestellt werden. Eine höher konzentrierte Lösung des modifizierten Polyvinylalkohols war nicht mehr lagerstabil.

10 Kunststoffbeschichtung:

Beispiel 8:

- 15 Produkt aus gemeinsamer Sprühtrocknung von 42 Gew.-% (fest) eines silanhaltigen vollverseiften Polyvinylalkohols mit einer Höppler-Viskosität von 6 mPas (4 %-ig in Wasser) und 58 Gew.-% (fest) einer polyvinylalkoholstabilisierten, funktionalisierten Polyvinylacetat-Dispersion, mit einer Partikelgröße von 1 µm, einem Festgehalt von 45 % und einer Brookfieldviskosität von 500 mPas (20 upm).

20

Beispiel 9:

Analog Beispiel 8, wobei der silanhaltige Polyvinylalkohol eine Höppler-Viskosität von 10 mPas (4 %-ig in Wasser) hatte.

25 Beispiel 10:

- 30 Pulver/Pulver-Mischung im Gewichts-Verhältnis von 42 : 58 eines silanhaltigen vollverseiften Polyvinylalkohols mit einer Höppler-Viskosität von 20 mPas (4 %-ig in Wasser) und eines re-dispergierbaren Polymerpulvers, hergestellt aus einer polyvinylalkoholstabilisierten, funktionalisierten Polyvinylacetat-Dispersion, mit einer Partikelgröße von 1 µm, einem Festgehalt von 45 % und einer Brookfieldviskosität von 500 mPas (20 upm).

Beispiel 11:

Analog Beispiel 8, wobei der Speise zum Sprühtrocknen zusätzlich ein kationisches Dispergiermittel zugesetzt wurde. Das kationische Dispergiermittel wurde im Gewichtsverhältnis von Komponente a)+b) zu Dispergiermittel von 85 zu 8 beigemischt. Das Produkt wurde in der Streichmasse mit 93 Gew.-Teilen Pulvermischung und ohne zusätzliches kationisches Dispergiermittel eingesetzt.

10 Vergleichsbeispiel 12:

Handelsüblicher silanhaltiger Polyvinylalkohol mit einer Höppler-Viskosität von 10 mPas (4 %-ig in Wasser)

Vergleichsbeispiel 13:

15 Redispergierbares Polymerpulver, hergestellt aus einer polyvinylalkoholstabilisierten, funktionalisierten Polyvinylacetat-Dispersion, mit einer Partikelgröße von 1 μm , einem Festgehalt von 45 % und einer Brookfieldviskosität von 500 mPas (20 upm).

20 Vergleichsbeispiel 14:

Mischung einer wässrigen, 11 Gew.-%-igen Lösung eines silanhaltigen, vollverseiften Polyvinylalkohols mit einer Höppler-Viskosität von 20 mPas (4 %-ig in Wasser) und einer 45 Gew.-%-igen polyvinylalkoholstabilisierten funktionalisierten Polyvinylacetat-Dispersion, mit einer Partikelgröße von 1 μm und einer Brookfieldviskosität von 500 mPas (20 upm).

Die Produkte aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden in nachfolgender Rezeptur für Streichmassen getestet:

30

Gefällte Kieselsäure	100 Gew.-Teile
Mischung aus Bsp./V.bsp.	85 Gew.-Teile
Kationisches Dispergiermittel	8 Gew.-Teile
Festgehalt der Streichmasse: 30 %	

35

Träger:

Mit Haftvermittler ausgestattet PET-Folie mit 90 g/m² ; Strichauftrag 15 g/m²

Testmethoden:

Scheuertest:

Ein 4.5 cm breiter und 19 cm langer gestrichener Folienstreifen wurde in einem Scheuerprüfer der Fa. Prüfbau (System Dr. Dürner) mit einem auf einen Stempel (500 g) aufgetragenen schwarzen Tonzeichenpapier mit 50 Hüben lateral belastet. Das resultierende schwarze Papier wurde danach optisch beurteilt, wobei die Note 1 (= 100 % schwarz; kein Abrieb) das Optimum darstellt.

Weißgrad:

Der Weißgrad wurde mittels Remissionsmessung mit einem Filter (R 457) bestimmt und optisch beurteilt, wobei die Note 1 das Optimum darstellt.

Testergebnisse:

Strichanalyse	Bsp.8	Bsp.9	Bsp.10	Bsp.11	Vbsp.12	Vbsp.13	Vbsp.14
Scheuertest	1	1	1	1	3	5	*)
Weißgrad R457	5.4	5.3	5.2	5.3	7.5	11.8	*)

*) Es konnte mit den eingesetzten Lösungen keine Streichmasse mit einem Festgehalt von 30 Gew.-% hergestellt werden. Eine höher konzentrierte Lösung des modifizierten Polyvinylalkohols war nicht mehr lagerstabil.

Patentansprüche:

1. Verwendung einer pulverförmigen Beschichtungsmittel-
Zusammensetzung für die Beschichtung von Tintenstrahl-
Aufzeichnungsmaterialien enthaltend
 - a) ein oder mehrere pulverförmige, silanhaltige Polyvinyl-
alkohole auf der Basis von vollverseiften oder teilver-
seiften Vinylester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad
von 75 bis 100 Mol-%, und
 - b) ein oder mehrere, in Wasser redispergierbare Polymer-
pulver auf der Basis von Homo- oder Mischpolymerisaten von
einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vi-
nylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbon-
säuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Ac-
rylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinyl-
aromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) ein oder mehrere pulverförmige, silanhaltige Polyvinyl-
alkohole auf der Basis von vollverseiften oder teilver-
seiften Vinylacetat-Copolymerisaten enthalten sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass die silanhaltigen Polyvinylalkohole mittels Copolyme-
risation von 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren si-
lanhaltigen Comonomeren erhalten werden aus der Gruppe um-
fassend ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen der
allgemeinen Formel $R^1SiR^{2_{0-2}}(OR^3)_{1-3}$, wobei R^1 die Bedeutung
 $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-3}$ oder $CH_2=CR^4CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^2 die Bedeutung
 C_1 - bis C_3 -Alkylrest, C_1 - bis C_3 -Alkoxyrest oder Halogen
hat, R^3 ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls
substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen ist oder
ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^3 gegebenen-
falls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^4
für H oder CH_3 steht, sowie

Silangruppen enthaltene Meth(acrylamide) der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 = \text{CR}^5 - \text{CO} - \text{NR}^6 - \text{R}^7 - \text{SiR}^8_m - (\text{R}^9)_{3-m}$, wobei $m = 0$ bis 2 , R^5 entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R^6 H oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^7 eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R^8 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^9 eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können.

4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass b) ein oder mehrere in Wasser redispergierbare Polymerpulver enthaltend sind, auf der Basis von Homo- oder Mischpolymerisaten aus der Gruppe umfassend Vinylacetat-Homopolymerisate, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und einem oder mehreren weiteren Vinylestern, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und Acrylsäureester, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und Vinylchlorid, Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisate, Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate, wobei die Polymerisate noch Hilfsmonomere enthalten können.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Homo- oder Mischpolymerisate noch ein oder mehrere Hilfsmonomere enthalten, aus der Gruppe umfassend b) ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren Salze, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, Acryl-amidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), N-Methylolallylcarbamate, Alkylether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamat, Gly-

cidyl(meth)acrylat, (Meth)acryloxypropyltri(alkoxy)-
Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysila-
ne, wobei als Alkoxygruppen Methoxy-, Ethoxy- und Etho-
xypropylenglykoether-Reste enthalten sein können,
5 (Meth)acrylsäure- hydroxyalkylester, Diacetonacrylamid und
Acetylacetoxyethyl(meth)acrylat.

6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
dass die pulverförmige Beschichtungsmittel-Zusammensetzung
erhältlich ist, indem eine wässrige Lösung des silanhaltigen
Polyvinylalkohols a) und eine wässrige Polymerdispersion
des Polymers b), gegebenenfalls nach Zugabe von
Schutzkolloid, gemeinsam getrocknet werden.
10
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
die gemeinsame Trocknung im Sprühtrocknungsverfahren erfolgt.
15
8. Verwendung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
dass die Komponenten a) und b) in einem Gewichtsverhältnis
(fest/fest) von 95 : 5 bis 20 : 80 enthalten sind.
20
9. Verwendung nach Anspruch 1 bis 8 in Rezepturen zur Be-
schichtung von Trägermaterialien aus Papier, aus mit
Kunststoff beschichtetem Papier, aus Kunststofffolie, für
Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien.
25
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass
die pulverförmige Beschichtungsmittel-Zusammensetzung zu-
sammen oder in getrennten Schritten mit den übrigen Be-
standteilen der Rezeptur in der erforderlichen Menge Was-
ser aufgenommen wird.
30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B41M5/00 C09D143/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B41M C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 127 706 A (AGFA GEVAERT NV) 29 August 2001 (2001-08-29) cited in the application paragraph '0019! - paragraph '0034! examples	1
A	EP 0 997 314 A (OJI PAPER CO) 3 May 2000 (2000-05-03) paragraph '0007! paragraph '0036! - paragraph '0042! examples	1
A	US 2002/094421 A1 (QUINTENS DIRK ET AL) 18 July 2002 (2002-07-18) paragraph '0036! - paragraph '0076! examples	1
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 2004

Date of mailing of the international search report

28/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Markham, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004233

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 2001/024713 A1 (AERT HUUB VAN ET AL) 27 September 2001 (2001-09-27) paragraph '0032! - paragraph '0047! -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004233

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1127706	A	29-08-2001	EP 1127706 A1	29-08-2001
			JP 2001260532 A	25-09-2001
			US 2001024713 A1	27-09-2001
EP 0997314	A	03-05-2000	CN 1254042 A	24-05-2000
			DE 69904425 D1	23-01-2003
			DE 69904425 T2	20-11-2003
			EP 0997314 A1	03-05-2000
			JP 2000318298 A	21-11-2000
			US 6514598 B1	04-02-2003
US 2002094421	A1	18-07-2002	DE 60103349 D1	24-06-2004
			EP 1211087 A1	05-06-2002
			JP 2002240425 A	28-08-2002
US 2001024713	A1	27-09-2001	EP 1127706 A1	29-08-2001
			JP 2001260532 A	25-09-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004233

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B41M5/00 C09D143/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B41M C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 127 706 A (AGFA GEVAERT NV) 29. August 2001 (2001-08-29) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0019! - Absatz '0034! Beispiele	1
A	EP 0 997 314 A (OJI PAPER CO) 3. Mai 2000 (2000-05-03) Absatz '0007! Absatz '0036! - Absatz '0042! Beispiele	1
A	US 2002/094421 A1 (QUINTENS DIRK ET AL) 18. Juli 2002 (2002-07-18) Absatz '0036! - Absatz '0076! Beispiele	1
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Markham, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004233

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 2001/024713 A1 (AERT HUUB VAN ET AL)</p> <p>27. September 2001 (2001-09-27)</p> <p>Absatz '0032! - Absatz '0047!</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004233

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1127706	A	29-08-2001	EP	1127706 A1	29-08-2001
			JP	2001260532 A	25-09-2001
			US	2001024713 A1	27-09-2001
EP 0997314	A	03-05-2000	CN	1254042 A	24-05-2000
			DE	69904425 D1	23-01-2003
			DE	69904425 T2	20-11-2003
			EP	0997314 A1	03-05-2000
			JP	2000318298 A	21-11-2000
			US	6514598 B1	04-02-2003
US 2002094421	A1	18-07-2002	DE	60103349 D1	24-06-2004
			EP	1211087 A1	05-06-2002
			JP	2002240425 A	28-08-2002
US 2001024713	A1	27-09-2001	EP	1127706 A1	29-08-2001
			JP	2001260532 A	25-09-2001